

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局

07 DEC 2004

(43)国際公開日
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/000726 A1

(51)国際特許分類7: C01B 6/06, 3/04

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/007670

(22)国際出願日: 2003年6月17日 (17.06.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2002-178274 2002年6月19日 (19.06.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 守岡 宏之 (MORIOKA,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山田 淳夫 (YAMADA,Atsuo) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 鍾 世昌 (CHUNG,Saicheong) [GB/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

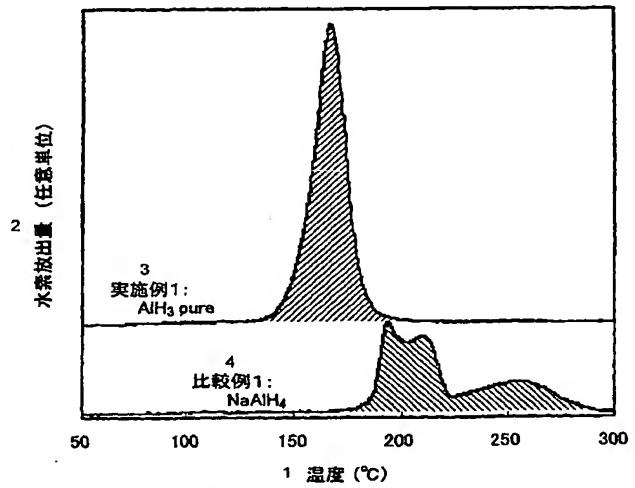
(74)代理人: 中村 友之 (NAKAMURA,Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

/統葉有/

(54) Title: HYDROGEN OCCLUDING MATERIAL AND METHOD FOR USE THEREOF

(54)発明の名称: 水素吸蔵用材料及びその使用方法



WO 2004/000726 A1

(57) Abstract: A hydrogen occluding material which comprises an aluminum hydride represented by the general formula (1): AlH_x (1) wherein $0 \leq x \leq 3$; and a method for using the hydrogen occluding material comprising an aluminum hydride represented by the general formula (1) which comprises subjecting the hydrogen occluding material to hydrogenation and/or dehydrogenation at a temperature of 200°C or lower. The hydrogen occluding material has allowed the occlusion of significantly greater amount of hydrogen per unit mass of the material and the occlusion and release of hydrogen at a lower temperature, as compared to a conventional $NaAlH_4$ system, and the achievement of one step reaction, with the securing of the reversibility of reaction similar to the case of the conventional system.

(57) 要約: 従来のような $NaAlH_4$ 等のアルカリ金属水素化物の反応可逆性を確保しつつ、 $NaAlH_4$ 系よりはるかに水素吸蔵量が多く、しかも水素吸蔵及び放出能の低温動作化並びに反応の一段階化を可能とする、水素吸蔵用材

/統葉有/



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

料及びその使用方法を提供すること。下記一般式 (1) で表されるアルミニウム水素化物から構成される水素吸蔵用材料。 一般式 (1) : $A_1 H_x$ (但し、前記一般式 (1) において、 $0 \leq x \leq 3$ である。) また、上記一般式 (1) で表されるアルミニウム水素化物から構成される水素吸蔵用材料を、200°C以下で水素化及び／又は脱水素化する、水素吸蔵用材料の使用方法。

明細書

水素吸蔵用材料及びその使用方法

5

技術分野

本発明は、水素吸蔵用材料及びその使用方法に関するものである。

背景技術

10 産業革命以後、自動車等の動力源としてはもちろん、電力発生など多岐にわたってガソリン、軽油などの化石燃料が用いられてきた。この化石燃料の利用により、人類は飛躍的な生活水準の向上や産業の発展を享受した。

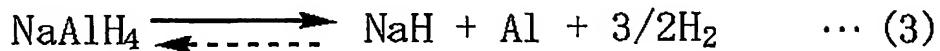
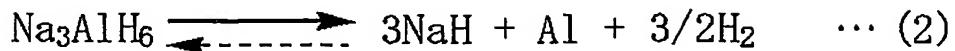
15 しかしながらその反面、地球は深刻な環境破壊の脅威にさらされ、さらに化石燃料の長期的安定供給にも疑問が投げかけられている。

そこで化石燃料に代わる代替クリーンエネルギーとして水素燃料が注目されている。それは水素燃料が燃焼後には水のみを発生させるためである。

20 この水素を有効に貯蔵、発生させ、かつ容易に運搬可能な材料の開発が今注目されている。通常、水素は高圧貯蔵、液化貯蔵、水素吸蔵合金による貯蔵、といった方法で貯蔵されるが、高圧又は液化貯蔵の場合は、容器重量などによる輸送性や重量といった問題があり、また、水素吸蔵合金の場合は、その重量や価格などの問題から商業化には至っていない。

25 最近、Ti、Zr等の触媒金属の存在下、150°C付近で、NaAlH₄が以下に示すような可逆的な水素化及び脱水素化反応を起こすことが報告された（文献Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) 1-9

及び特表平11-510133号)。



即ち、固体の NaAlH_4 の水素化及び脱水素化反応は2段階で起こることが知られている。例えば NaAlH_4 の熱解離は、まず、 NaAlH_4 が Na_3AlH_6 と金属アルミニウムに分解して水素を遊離し(上記式(1))、次いで、さらに高い温度で Na_3AlH_6 から水素が再び遊離して NaH と Al が生成する(上記式(2))。 NaAlH_4 の水素化及び脱水素化反応の全工程は上記式(3)で示される(但し、 NaH の Na と水素への解離は相当に高い温度、例えば650℃以上の高い温度において起こる)。なお、水素発生量は、上記式(1)の段階では約3.7重量%/ NaAlH_4 であり、上記式(2)の段階では約1.9重量%/ NaAlH_4 である。また、温度の上昇により右矢印の方向へ反応が進み、加圧(H_2)により左矢印の方向へ反応が進む。

上記のような NaAlH_4 に代表されるアラネート系(XAlH_4 、 $\text{X} = \text{Na, Li}$ 等)において、通常の水素吸蔵合金とは反応形態が異なる新たな水素吸蔵材料系の展開が始まっている。これらの系は、従来の水素吸蔵合金に比べ、複雑な初期活性処理が不要なことや、合金に比べて比較的ソフトな化学反応で容易に水素吸蔵材料が合成できることや、従来の合金系に比べて材料自体が軽いことなど多くの利点を有することが知られている。特に近年、これらの材料を基本とした新材料等の活発な研究活動が行われ、「触媒反応を利用した水素吸蔵方法」による新しい水素吸蔵材料分野が形成しつつある。

しかしながら、 NaAlH_4 は2段階の反応を完全に終結させたとしても、水素の理論放出量が5.6重量%であり、更なる水素の高容量化が望まれている。また、 NaAlH_4 における2段階の反応は実用化において好ましくなく、通常の使用法では、現実的に1段階の利用のみに限定されてしまう。加えて、現在までに触媒等の添加による水素放出温度の低温化が広く検討されているが、未だに実用化に好ましい温度域まで水素放出温度が低下していない。

本発明は、上述したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、従来のような NaAlH_4 等のアルカリ金属水素化物の反応可逆性を確保しつつ、 NaAlH_4 系よりはるかに水素吸蔵量が多く、しかも水素吸蔵及び放出能の低温動作化並びに反応の一段階化を可能とする、水素吸蔵用材料及びその使用方法を提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明は、下記一般式(1)で表されるアルミニウム水素化物から構成される水素吸蔵用材料に係るものである。

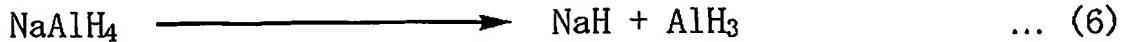
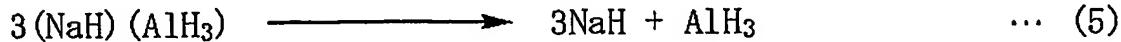
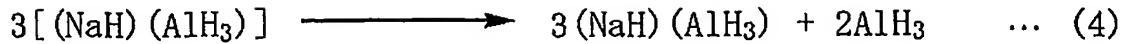
一般式(1)：

AlH_x

(但し、前記一般式(1)において、 $0 \leq x \leq 3$ である。)

また、本発明は、上記一般式(1)で表されるアルミニウム水素化物から構成される水素吸蔵用材料を、200°C以下で水素化及び/又は脱水素化する、水素吸蔵用材料の使用方法に係るものである。

本発明者は、 NaAlH_4 に触媒物質を担持することで NaAlH_4 を水素吸蔵材料として用いることについての検討を行う中で、触媒物質上での NaAlH_4 の分解過程について、以下のようなメカニズムの仮説を立て検証した。



上記式(4)～式(7)は、通常の NaAlH_4 の分解過程について、 AlH_3 という移動種が NaAlH_4 化合物中を移動し、表面近傍に存在する触媒物質と接触することによってアルミニウム金属と水素に分解する(上記式(7))過程を示したものである。

そこで本発明者は、 AlH_3 のみを単離し、新たな水素吸蔵体としての可能性を探ることとした。 AlH_3 は単純な構造を有しており、これが一段階で分解すると仮定すると水素放出量が10.0重量%にも達することが計算できる。

従って、本発明の水素吸蔵用材料によれば、上記一般式(1)で表される前記アルミニウム水素化物からなるので、水素吸蔵及び/又は放出材料としての低温動作化及び反応の一段階化が可能でありかつ軽量、高容量な水素吸蔵体として本格的に展開させることが可能となる。

本発明者は、以上のような独自の考察に基づいて鋭意検討を行った結果、これらの有効性を実験的に実証し、前記アルミニウム水素化物から構成することで、水素化及び/又は脱水素化反応の大幅な高容量化、反応の一段階化及び低温動作化を可能とすることの確証を得、本発明に至ったものである。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例による、 AlH_3 からなる本発明に基づく水素吸

蔵用材料と NaAlH_4 の水素放出試験の結果を比較して示すグラフである。

図 2 は同、 AlH_3 の構造を示す粉末 X 線回折図である。

図 3 は同、 機械的粉碎（ポールミル）の有無による AlH_3 の水素放出試験の結果を示すグラフである。

図 4 は同、 触媒物質（Ti）を混合した試料と AlH_3 単独の水素放出試験の結果を示すグラフである。

図 5 は同、 機械的混合時の雰囲気を Ar 又は H_2 100 気圧とした場合の水素放出試験の結果を示すグラフである。

図 6 は本発明に基づく水素吸蔵用複合体材料を用いた電気化学デバイス（燃料電池）の概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、 本発明を実施の形態に基づいて更に具体的に説明する。

本発明に基づく水素吸蔵用材料は、 200 °C 以下で、 可逆的に水素化及び／又は脱水素化が可能な材料として用いることができ、 具体的には、 圧力及び／又は温度の制御により水素ガス（水素分子又は水素原子）を吸蔵・放出することができる。

また、 本発明に基づく水素吸蔵用材料は、 前記アルミニウム水素化物からなることを特徴としているが、 触媒機能を有するドープ物質（dopant）を含有していてもよい。

前記ドープ物質を含有することにより、 上記の可逆的な水素化及び／又は脱水素化反応のより一層の低温動作化を図ることが可能となる。

前記アルミニウム水素化物と、 前記ドープ物質との複合体からなる本発明に基づく水素吸蔵用材料の製造方法としては、 前記アルミニウム水素化物と、 前記ドープ物質とを混合して複合化させることが望ましく、

前記複合化は、機械的攪拌によって容易に行うことができる。

ここで、前記ドープ物質としては、周期表のIII～V族の遷移金属 (S
c、Y、T i、Z r、H f、V、N b、T a) 又はその化合物、クロム、
鉄、ニッケル及びアルカリ金属 (L i、N a、K、R b、C s) 又はそ
5 の化合物の少なくとも1種が用いられる。より好ましくは、上記に列挙
した金属のアルコラート、ハロゲン化物、水素化物及び有機金属及び金
属間化合物である。また、これらの組み合わせを用いることも可能であ
る。

前記ドープ物質は、前記アルミニウム水素化物を基準に0.2～10
10 モル%の量で、より好ましくは前記アルミニウム水素化物を基準に1～
5 モル%の量で用いることが好ましい。前記遷移金属がより高い酸化状
態で存在するときには、これらをドープ処理の過程において、過剰に存
在する前記アルミニウム水素化物によって低原子価の酸化状態まで還元
することも可能である。

15 さらに、本発明に基づく水素吸蔵用材料は、微細化されていることが
望ましく、これによって上記の可逆的な水素化及び／又は脱水素化反応
のより一層の低温動作化を図ることが可能となる。なお、前記微細化の
手段としては、機械的攪拌等などが挙げられる。

なお、前記アルミニウム水素化物をそのまま水素吸蔵用材料として用
20 いることはもちろんのこと、上述したように、前記アルミニウム水素化
物に前記ドープ物質を含有させた状態でありかつ微細化構造を有するよ
うに構成してもよく、或いはどちらか一方の構成であってもよい。

本発明において、前記アルミニウム水素化物は化学的合成法によって
調製することができる。ここで、前記アルミニウム水素化物の合成方法
25 は既に様々な研究者から報告が提出されており、合成法による水素放出
挙動に関する差異はほとんど認められない。

本発明に基づく水素吸蔵用材料は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。例えば、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン(H^+)伝導体とからなる基本的構造体において、前記第1極の側に水素ガス供給部を有し、この水素ガス供給部から水素ガスが供給され、前記第2極の側に酸素又は酸素含有ガスが供給される装置であつて、前記水素ガス供給部に、本発明に基づく水素吸蔵用材料を用いることができる。この場合は、効率よく水素ガスが供給され、良好な出力特性が得られる。

ここで、前記プロトン伝導体としては、一般的なナフィオンのほかにもフラレノール(ポリ水酸化フラーレン)等のフラーレン誘導体が挙げられる。これらのフラーレン誘導体を用いたプロトン伝導体については、WO 01/06519に記載がある。

また、前記プロトン伝導体として、前記フラーレン誘導体を用いた場合、このプロトン伝導体が実質的にフラーレン誘導体のみからなるか、15或いは結合剤によって結着されていることが好ましい。

以下、本発明に基づく水素吸蔵用材料を前記水素ガス供給部に用い、かつ実質的に前記フラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体を用いた電気化学デバイスを、燃料電池として構成した例について説明する。なお、前記フラーレン誘導体のみからなる前記プロトン伝導体としては、20前記フラーレン誘導体を加圧成形して得られる膜状のフラーレン誘導体を用いればよい。

図6には、電気化学デバイスを燃料電池として構成した例を示す。図6に示すように、この燃料電池は、触媒をそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する、端子1及び2付きの負極(燃料極又は水素極)3及び25正極(酸素極)4を有し、これらの両極間にプロトン伝導体5が挟着されている。使用時には、負極3側では水素ガス供給部6より水素が供給

され、排出口 7（これは設けないこともある。）から排出される。燃料 (H₂) が流路 8 を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導体 5 で発生したプロトンと共に正極 4 側へ移動し、そこで導入口 9 から流路 10 に供給されて排出口 11 へ向かう酸素（空気）と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

かかる燃料電池は、水素ガス供給部 6 に、本発明に基づく水素吸蔵用材料が用いられているので、効率よく水素ガスが供給され、良好な出力特性が得られる。

また、負極 3 中で水素イオンが解離し、またプロトン伝導体 5 で水素イオンが解離しつつ、負極 3 側から供給される水素イオンが正極 4 側へ移動するので、水素イオンの伝導率が高い特徴がある。従って、プロトン伝導体としてナフィオンを用いたときに必要とされる加湿装置等は不要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができ、更に電気密度及び出力特性等の電極としての機能の向上を図ることができる。

なお、前記フラーイエン誘導体を加圧成形して得られる膜状の前記フラーイエン誘導体のみからなる、前記第 1 極と、第 2 極とに挟持されたプロトン伝導体に代わり、結合剤によって結着されているフラーイエン誘導体をプロトン伝導体として用いてもよい。この場合、結合剤によって結着されることによって、強度の十分なプロトン伝導体を形成することができる。

ここで、前記結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの 1 種又は 2 種以上が用いられ、例示するならば、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。また、そのプロトン伝導体中の配合量としては、例えば 20 重量 % 以下に抑えられる。20 重量 % を超えると、水素イオンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

このような構成のプロトン伝導体も、前記フラー・レン誘導体をプロトン伝導体として含有するので、上記した実質的にフラー・レン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様の水素イオン伝導性を発揮することができる。

5 しかも、フラー・レン誘導体単独の場合と違って、高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラー・レン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なイオン伝導性薄膜（厚みは通常 300 μm 以下）として用いることができる。

前記フラー・レン誘導体が結合剤によって接着されてなるプロトン伝導10 体の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形を始め、公知の成膜法を用いればよい。

また、前記電気化学デバイスにおいて、前記プロトン伝導体は、特に限定されるべきものではなく、イオン（水素イオン）伝導性を有するものならばいずれのものも使用可能であり、例示するならば、水酸化フラー・レン、硫酸エステル化フラー・ノール等のフラー・レン誘導体及びナフイ15 オン等が挙げられる。

＜実施例＞

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

20 本実施例において全ての実験は特定雰囲気下（例えばアルゴン雰囲気下）で行った。また、使用した試薬は全て試薬級のものを用いた。

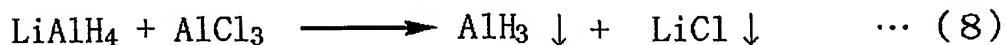
比較例 1

比較例として、NaAlH₄（アルドリッヂ社製、純度 90%）単独の水素放出挙動を確認するために、水素ガスの放出試験を行った。水素放出試験として、常圧において温度に対する圧力変化の試験を行った。温度条件としては、室温から 300°C まで試料を 2°C/分で加熱し、その

ときに発生する水素の量を測定した。測定結果を以下の実施例と共に、図1に併せて示す。

実施例 1

前記アルミニウム水素化物としてのAlH₃を下記の式(8)に従って
5 合成した。



反応終了後、得られたサンプルを粉末X線回析にて測定したところ、
10 結果を図2に示すように、純度の高いAlH₃(JCPDSファイル:#
23-0761)を示す回析線が得られた。

上記に得られたAlH₃の水素放出挙動を確認するために、水素ガスの放出試験を行った。本発明における水素放出試験として、常圧において温度に対する圧力変化の試験を行った。温度条件としては、室温から2
15 00°Cまで試料を2°C/分で加熱し、そのときに発生する水素の量を測定した。測定結果を図1に示す。

図1より明らかなように、例えばAlH₃からなる本発明に基づく水素吸蔵用材料は、NaAlH₄と比較して、明らかに水素の放出温度が低下した。また、NaAlH₄には水素放出量のピークが第1段階目及び第2
20 段階目と表れており、熱解離による水素放出が2段階に分けて行われているのに対し、本発明に基づく水素吸蔵用材料としてのAlH₃は、水素放出反応の一段階化を実現した。さらに、図1において、斜線部で示された面積が水素放出量に相当しており、AlH₃は、NaAlH₄と比べてより多くの水素ガスを放出しており、理論値に近い9重量%を示し、
25 高容量化を実現した。

実施例 2

実施例 1 で得られた A 1 H₃について、機械的粉碎をかけることによる微細化を進めた場合についての検討を行った。

機械的粉碎方法として三次元ボールミル（株式会社トポロジック・システムズ社製、商品名：TKMAC-1200）を用い、400 r p m、5 10 分間の条件で機械的粉碎を試みた。ボールミル内の雰囲気は A 1 H₃雰囲気とした。そして、得られた微細化された A 1 H₃について、実施例 1 と同様にして水素放出試験を行った結果を図 3 に示す。

図 3 より明らかなように、A 1 H₃はボールミルを用いて粉碎及び微細化されることにより、水素の放出温度がより低温側に移動することが確認できた。ここで、ピークは 170 °C 以降にも確認されるが、このピークは部分的にボールミルによる微細化が不十分であった点があり、微細化されていない A 1 H₃が残存しているものと考えられる。

実施例 3

本実施例では、実施例 1 で得られた A 1 H₃と、前記ドープ物質との複合体からなる本発明に基づく水素吸蔵用材料についての検討を行った。15 前記ドープ物質としてチタン (T i) を選び、T i 源としては T i C 1₃を選択した。また、複合化の方法は、上記の 2 種類の粉末をメノウ乳鉢にて約 5 分間混合した。

そして、得られた試料について、実施例 1 と同様にして水素放出試験 20 を行い、その結果を図 4 に示す。

図 4 より明らかなように、A 1 H₃ + T i の複合体からなる本発明に基づく水素吸蔵用材料は、実施例 1 の A 1 H₃よりも更に水素放出温度の低温化が進むことが確認された。これは、A 1 H₃の表面に T i が触媒として存在し、水素への分解反応が促進されたものと考えられる。

実施例 4

本実施例は、実施例 2 及び実施例 3 の結果から、A 1 H₃に対する前記

ドープ物質の添加をボールミルを用いて行った場合について検討した。効果として「Ti担持による低温化」及び「微細化構造による低温化」の2つの低温化効果による協調作用を意図して検討を行った。

調製例としては、実施例2において使用した乳鉢に代えて3次元ボールミルを用い、また新たな前記ドープ物質としてTiの他にNaHも添加した。ボールミル内の雰囲気はAr雰囲気とした。そして、得られた試料について、実施例1と同様にして水素放出試験を行い、その結果を図5に示す。

図5より明らかなように、100°C付近のピークはAlH₃にTiを担持した場合のピークと同様であることが判明した。また、150°C付近のピークはボールミルのみの影響を示すピークと一致し、200°C付近にNaHに由来する水素放出が確認された。なお、100°C以下には明確なピークが認められず、期待したTi担持と、微細化構造との協調効果による水素放出温度の低温化は確認されなかった。

15 実施例5

実施例4において、Ti担持と、微細化構造との協調効果が確認されなかったが、本実施例では、水素加圧による水素吸蔵を期待してボールミルを用いてのTi担持及び微細構造化の際に、水素で加圧する検討を行った。

20 調製例としては実施例4において調製した試料を、ボールミル内の雰囲気を水素100気圧としたボールミル容器内で所定時間再度混合した。実施例1と同様にして得られた複合体の水素放出試験を行った結果を図5に併せて示す。

25 図5において、実施例4の結果と比較すると、85°C付近に実施例4では確認されなかった新たなピークが確認された。このピークは、ボールミルを用いてAlH₃を粉碎する際に放出された水素ガスが、水素10

0気圧のポールミル容器内で再度A₁H₃に吸蔵され、前記ドープ物質としてのT_iと微細化構造の協調効果により、より低温化が進行したものと考えられる。即ち、本発明に基づく水素吸蔵用材料は、例えば水素100気圧の条件のポールミル内で、一度放出した水素ガスを再度吸蔵することができる事が示された。

以上、本発明を実施の形態について説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

例えば、前記アルミニウム水素化物についてA₁H₃を例に説明したが、この他に上記一般式（1）で表されるものが適宜選択されてよい。

また、主原料である前記アルミニウム水素化物と、前記ドープ物質との複合化の方法は、混合を主目的とし、混合方法については様々な方法を考えることができる。

さらに、前記ドープ物質についてチタン（T_i）及びNaHを例に説明したが、これに限らず、適宜選択可能である。

15

産業上の利用可能性

本発明の水素吸蔵用材料によれば、上記一般式（1）で表される前記アルミニウム水素化物からなるので、水素吸蔵及び／又は放出材料としての低温動作化及び反応の一段階化が可能でありかつ軽量、高容量な水素吸蔵体として本格的に展開させることが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で表されるアルミニウム水素化物から構成される水素吸蔵用材料。

5 一般式(1) :

$A_1 H_x$

(但し、前記一般式(1)において、 $0 \leq x \leq 3$ である。)

2. 200°C以下で水素化及び/又は脱水素化が可能である、請求項1に記載した水素吸蔵用材料。

10 3. 圧力及び/又は温度の制御により水素ガス(水素分子又は水素原子)を吸蔵・放出する、請求項2に記載した水素吸蔵用材料。

4. 触媒機能を有するドープ物質を含有する、請求項1に記載した水素吸蔵用材料。

15 5. 前記ドープ物質が周期表のIII~V族の遷移金属又はその化合物、クロム、鉄、ニッケル及びアルカリ金属又はその化合物の少なくとも1種である、請求項4に記載した水素吸蔵用材料。

6. 前記ドープ物質を、前記アルミニウム水素化物を基準に0.2~10モル%の割合で含有している、請求項4に記載した水素吸蔵用材料。

7. 微細化されている、請求項1又は4に記載した水素吸蔵用材料。

20 8. 下記一般式(1)で表されるアルミニウム水素化物から構成される水素吸蔵用材料を、200°C以下で水素化及び/又は脱水素化する、水素吸蔵用材料の使用方法。

一般式(1) :

$A_1 H_x$

25 (但し、前記一般式(1)において、 $0 \leq x \leq 3$ である。)

9. 圧力及び/又は温度の制御により水素ガス(水素分子又は水素原

子) を吸蔵・放出させる、請求項 8 に記載した水素吸蔵用材料の使用方法。

10. 触媒機能を有するドープ物質を含有する前記水素吸蔵用材料を用いる、請求項 8 に記載した水素吸蔵用材料の使用方法。

5 11. 前記ドープ物質が周期表の III～V 族の遷移金属又はその化合物、クロム、鉄、ニッケル及びアルカリ金属又はその化合物の少なくとも 1 種である、前記水素吸蔵用材料を用いる、請求項 10 に記載した水素吸蔵用材料の使用方法。

12. 前記ドープ物質を、前記アルミニウム水素化物を基準に 0.2～
10 10 モル% の割合で含有している、前記水素吸蔵用材料を用いる、請求項 10 に記載した水素吸蔵用材料の使用方法。

13. 微細化された前記水素吸蔵用材料を用いる、請求項 8 又は 10 に記載した水素吸蔵用材料の使用方法。

1/3

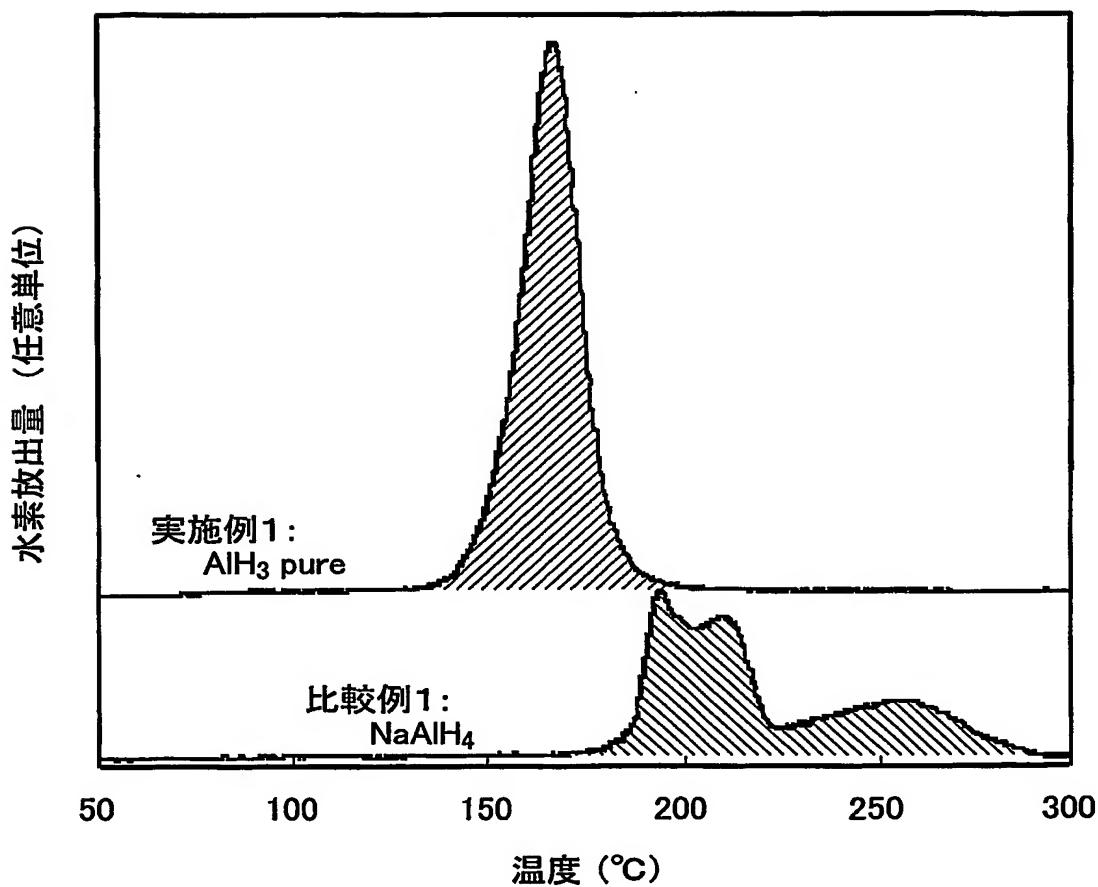


Fig.1

2/3

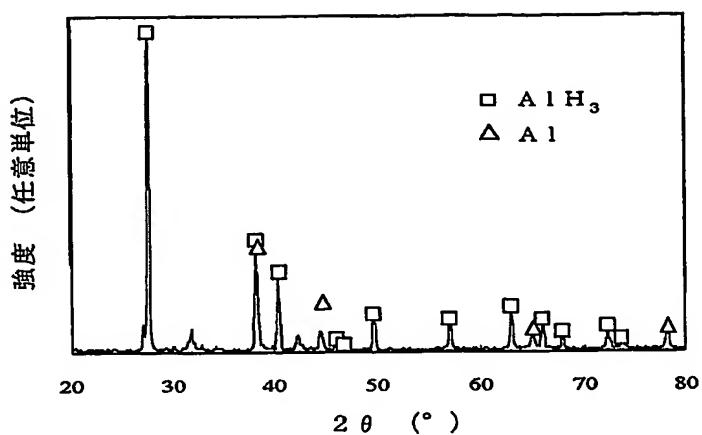


Fig.2

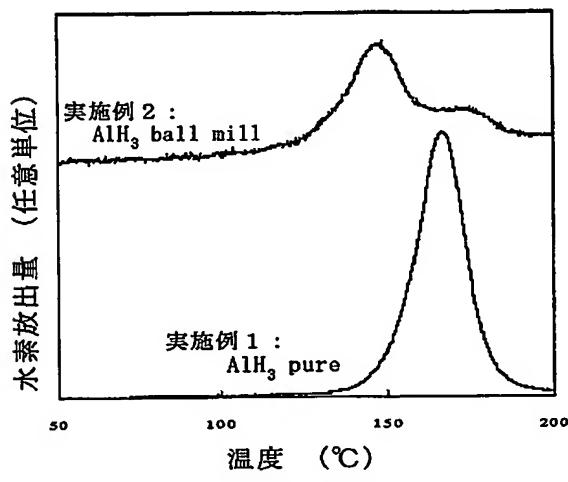


Fig.3

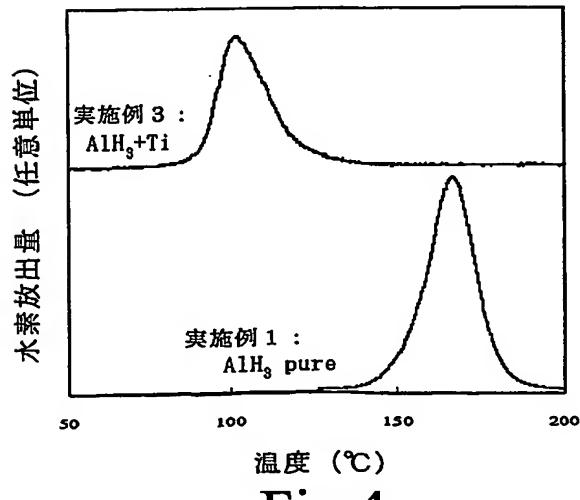


Fig.4

3/3

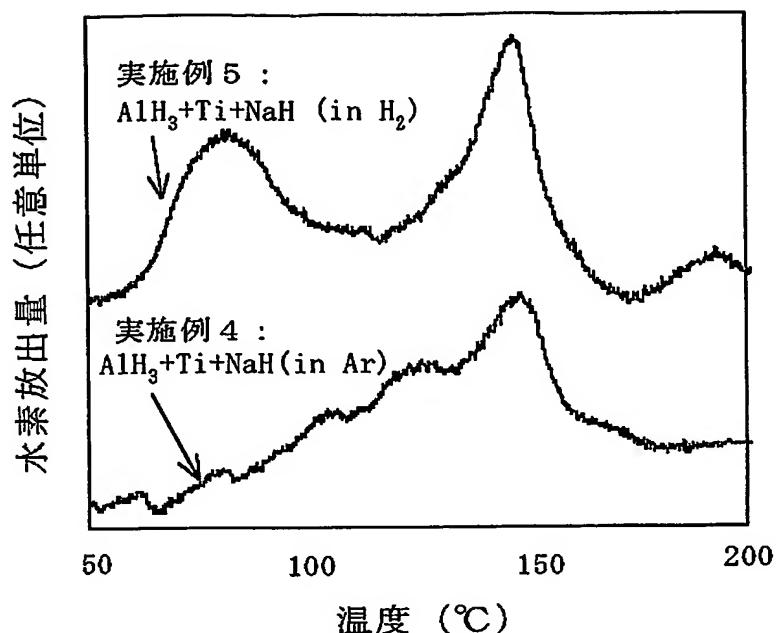


Fig.5

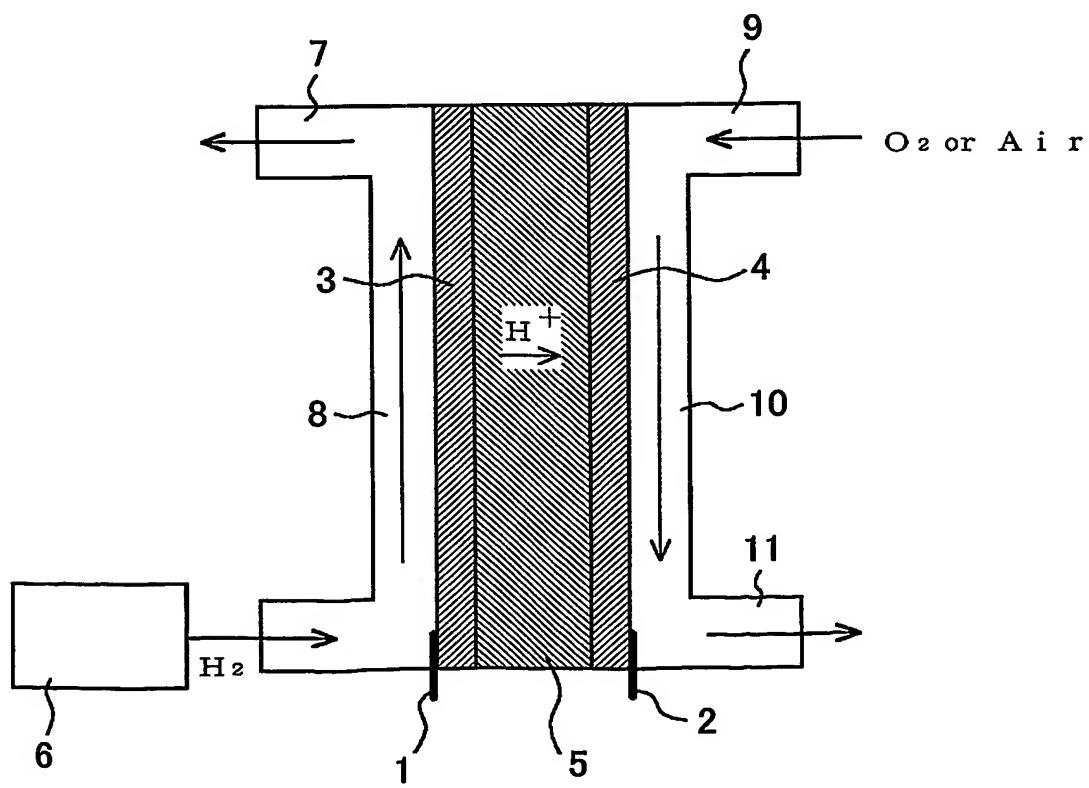


Fig.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B6/06, C01B3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B6/06, C01B3/04, C01B6/00, C01B3/00, B01J20/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/76913 A1 (SRI INTERNATIONAL), 21 December, 2000 (21.12.00), Full text & US 6228388 B1	1-3, 8, 9. 4-7, 10-13
X	WO 01/68517 A1 (HYDRO-QUEBEC), 20 September, 2001 (20.09.01), Full text & AU 3527401 A	1-3, 7-9, 13 4-6, 10-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2003 (30.07.03)Date of mailing of the international search report
12 August, 2003 (12.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 00/7930 A1 (UNIVERSITY OF HAWAII), 17 February, 2000 (17.02.00), Claims & JP 2002-52209 A Claims & EP 1100745 A1 & US 2001/051130 A1 & CA 2339656 A & AU 4997299 A & CN 1318033 T</p>	4-7,10-13
Y	<p>WO 00/20329 A1 (McGILL UNIVERSITY), 13 April, 2000 (13.04.00), Claims & JP 2002-526255 A Claims & EP 1124754 A1 & US 2001/18939 A1 & CA 2345956 A & AU 9425598 A</p>	4-7,10-13
X Y	<p>K. WAKAMORI et al., Compression curve of aluminium hydride, Journal of Materials Science Letters, 1985, Vol.4, No.4, pages 490 to 492</p>	1-3,8,9 4-7,10-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C 01 B 6/06, C 01 B 3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C 01 B 6/06, C 01 B 3/04, C 01 B 6/00, C 01 B 3/00, B 01 J 20/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/76913 A1 (SRI INTERNATIONAL) 2000.12.21 全文	1-3, 8, 9
Y	& US 6228388 B1	4-7, 10-13
X	WO 01/68517 A1 (HYDRO-QUEBEC) 2001.09.20 全文 & AU 3527401 A	1-3, 7-9, 13
Y	WO 00/7930 A1 (UNIVERSITY OF HAWAII) 2000.02.17 特許請求の範囲 & JP 2002-52209 A 特許請求の範囲 & EP 1100745 A1 & US 2001/051130 A1 & CA 2339656 A & AU 4997299 A & CN 1318033 T	4-6, 10-12 4-7, 10-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.07.03.

国際調査報告の発送日

12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4G 9439



電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 00/20329 A1 (McGILL UNIVERSITY) 2000. 04. 13 特許請求の範囲 & JP 2002-526255 A 特許請求の範囲 & EP 1124754 A1 & US 2001/18939 A1 & CA 2345956 A & AU 9425598 A	4-7, 10-13
X		1-3, 8, 9
Y	K. WAKAMORI, et al, Compression curve of aluminium hydride, Journal of Materials Science Letters, 1985, vol. 4, No. 4, p. 490-492	4-7, 10-13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.